

Correa. to USP 5,064,212

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121043

⑬ Int. Cl.⁴

B 32 B 5/16
7/02
17/06

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7310-4F
6804-4F
6122-4F

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月2日

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 包まれたレンズ型逆行反射性シート

⑯ 特 願 昭61-273816

⑰ 出 願 昭61(1986)11月17日

優先権主張 ⑱ 1985年11月18日 ⑲ 米国(US) ⑳ 799098

㉑ 発 明 者 テリー ラルフ ベイ アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム セン
ター (番地なし)

㉒ 発 明 者 ロジャー レイモンド アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム セン
クルト ター (番地なし)

㉓ 出 願 人 ミネソタ マイニング アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム セン
アンド マニユファ ター (番地なし)
クチュアリング コン
パニー

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

包まれたレンズ型逆行反射性シート

2. 特許請求の範囲

(1) (i) レンズの実質的な単層をキャリアウ
エブへ部分的に埋め、

(ii) 前記キャリアウエブのレンズを有す
る表面の上に鏡面状反射性材料を付着
させ、

(iii) 熱と圧力をかけて、H M W 熱可塑性結
合剤フィルムを、前記キャリアウエ
ブの表面上にある鏡面状反射性付着物
レンズ間のどの部分とも接触しないよ
うにしながら、レンズ上にある鏡面状
反射性付着物の部分に接触させ、

(iv) キャリアウエブを剥がし、

(v) 露出したレンズ上に覆いフィルムを置
き、そして

(vi) 網目状結合部線に沿って熱と圧力をか
け、結合剤材料を軟化して変形し、覆

いフィルムと接触させ、このようにし
て気密に密封したセルを形成し、それ
らのセル中にレンズが包まれ、且つ空
気界面をもつようにする、

諸工程からなる包まれたレンズ型逆行反射性シー
トの製造方法。

(2) H M W 熱可塑性結合剤フィルムの重量平均
分子量が少なくとも80,000である前記第1項に記
載の方法。

(3) 結合剤フィルムの溶融指数が300より小さ
い前記第1項又は第2項のいずれか1項に記載の
方法。

(4) 工程(iii)の前に、結合剤フィルムを押し出
す工程を含む前記第1項～第3項のいずれか1項
に記載の方法。

(5) H M W 熱可塑性結合剤フィルムが白色顔料
を含む前記第1項～第4項のいずれか1項に記載
の方法。

(6) レンズがガラス微小球である前記第1項～
第5項のいずれか1項に記載の方法。

(7) 覆いフィルムが、H M W熱可塑性結合剤フィルムと相容性のあるH M W熱可塑性樹脂からなる前記第1項～第6項のいずれか1項に記載の方法。

(8) キャリヤーウェブを取り除いた後、結合剤フィルム中へ微小球を一層深くプレスする工程を含む前記第1項～第7項のいずれか1項に記載の方法。

(9) 微小球が平均してそれらの直径の少なくとも75%まで埋められている前記第8項に記載の方法。

(10) レンズの実質的な単層が部分的に埋められ、鏡面状反射性層がそれらレンズの下にあり、気密に密封されたセルを形成する網目状結合部線に沿って覆いフィルムが結合剤層へ密封されており、それらセルの中にレンズが包まれ、且つ空気界面を有し、結合剤層がH M W熱可塑性フィルムである、結合剤層を有する包まれたレンズ型逆行反射性シート。

(11) H M W熱可塑性結合剤フィルムの重量平均分子量が100,000以上であり、かつ、メタクリレート及び他のアクリレート又はメタクリレートを含む単量体のアクリル共重合体からなる非常に薄いフィルムである前記第17項に記載の逆行反射性シート。

(12) 結合剤フィルムがエチレン及びプロピレンの少なくとも一つと、わずかな割合の他の単量体との共重合体からなる前記第10項～第15項のいずれか1項に記載の逆行反射性シート。

(13) 結合剤フィルムがエチレン共重合体からなり、覆いフィルムもエチレン共重合体からなる前記第19項に記載の逆行反射性シート。

(14) 覆いフィルムが多層で、その外側層がアイオノマーエチレン共重合体であり、その内側層が非アイオノマーエチレン共重合体である前記第20項に記載の逆行反射性シート。

(15) 覆いフィルムがその内側表面の所で結合剤フィルムと同じ種類の重合体からなる前記第10項～第15項のいずれか1項に記載の逆行反射性シート。

(16) 微小球が平均してそれらの直径の75%を

均分子量が少なくとも60,000である前記第1項に記載の逆行反射性シート。

(17) 結合剤フィルムの溶融指数が300より小さい前記第10項～第11項のいずれか1項に記載の逆行反射性シート。

(18) 結合剤フィルムが押し出されたものである前記第10項～第12項のいずれか1項に記載の逆行反射性シート。

(19) レンズがガラス微小球である前記第10項～第13項のいずれか1項に記載の逆行反射性シート。

(20) H M W熱可塑性結合剤フィルムの伸びが少なくとも100%である前記第10項～第14項のいずれか1項に記載の逆行反射性シート。

(21) H M W熱可塑性結合剤フィルムが脂肪族ウレタン重合体からなる前記第10項～第15項のいずれか1項に記載の逆行反射性シート。

(22) 覆いフィルムが脂肪族ウレタン重合体からなる前記第18項に記載の逆行反射性シート。

(23) 覆いフィルムが多層で、その外側層がメチルメタクリレート及び他のアクリレート又はメタクリレートを含む単量体のアクリル共重合体からなる前記第17項に記載の逆行反射性シート。

3. 発明の詳細な説明

〔本発明の技術分野〕

本発明はガラス微小球のようなレンズの単層が部分的に埋められている結合剤層を有する米国特許第3,190,178号(マッケンジー)に記載された型の包まれたレンズ型逆行反射性シートに関する。覆いフィルムが、気密に密封されたセル内にレンズが包まれているように、結合剤層に密封されている。本発明は特にそのような包まれたレンズ型シートのための改良された結合剤層に関する。

〔従来の技術〕

初期の逆行反射性シートは露出したレンズ型の構造をもっているが、その逆行する反射光は露出したレンズのレンズ状表面が水で覆われるとさげられていた。この問題は米国特許第2,407,680号(バルミクイストその他)に最初に教示されているように、平らで透明な覆いフィルムを有するシート内にレンズが埋められている包まれたレンズ

型逆行反射性シートによって答えられている。これはシートの前面が濡れていようが乾燥していようが、入射光線を鏡面状反射性層の上に焦点を結ぶようにしている。前に引用した米国特許第3,190,178号は異なった方法、即ちレンズが結合剤層中に部分的に埋められている露出したレンズ型の逆行反射性シートを修正することによって同じ問題を解決している。米国特許第3,190,178号では、露出したレンズは覆いフィルムによって保護されており、その覆いフィルムに結合剤層が網目状結合部線に沿って密封されており、それによって多数の気密に密封されたセルを形成し、その中にレンズが包まれ、且つ空気界面を有する。そのような露出したレンズ型シートは「包まれたレンズ型逆行反射性シート」と呼ばれる。

包まれたレンズ型逆行反射性シートを製造するための米国特許第3,190,178号に記載の方法では、(i)ガラス微小球のようなレンズの実質的な単層をキャリアウェブ中に各微小球の直径の50%を越えない深さまで埋め、(ii)鏡面状反射性材料を

面で望ましいかどうか問題にされている。

包まれたレンズ型逆行反射性シートをつくるための他の方法は、米国特許第4,075,049号(ウッド)に教示されている。この方法の最初の二つの工程は上で述べた方法の最初の二つの工程と実質的に同じであるが、米国特許第4,075,049号の第三工程ではレンズ(11a)の幾つかは第3図及び第4図に例示されているように網目状格子模様(18)に沿ってキャリアウェブ中に押し込まれている。次に注型した結合剤層(23)を、移行しなかったレンズ(11)の上に適用し、結合剤層の幾らかが、移行しなかったレンズの間の格子模様中に流れるようにしてある(第5A図参照)。米国特許第3,190,178号の工程(iv)に類似して、キャリアウェブ及び移行した微小球を剥がして除いた後(第6図)、平らで透明な覆いフィルム(27)を結合剤層に格子模様の所で接着させ、その格子模様の中にレンズが包まれ、且つ空気界面(28)を有するようになっている(第7図参照)。

(本発明についての記述)

キャリアウェブのレンズを有する表面上に付着させ、(iii)結合剤材料の溶液を鏡面状反射性付着物の上に適用し、(iv)結合剤を乾燥した後、キャリアウェブを剥がし、(v)覆いフィルムを露出した微小球の上に置き、そして(vi)熱と圧力を網目状結合部線に沿って適用し、結合剤を軟化させ、それを微小球の周りに流れるようにし、覆いフィルムと接触させ、それによって前述の気密に密封されたセルを形成する。全てのそのような包まれたレンズ型シートの製造中、結合剤材料は TiO_2 の如き白色顔料を含み、シートの、他の色がシルクスクリーニングによって適用されている領域中に、一層透明な色と同様一層白い色を与えるようにしていると考えられている。シートの白さは、微小球の間にある通常アルミニウムである鏡面状反射性材料がもしもキャリアウェブによって取り去られていると一層強くなる。この目的のため、結合剤材料はステアリン酸の如き剥離剤を含んでいてもよいが、そのような剥離剤は結合剤層と、ガラス微小球及び覆いフィルムの両方との間の界

本発明は従来技術で得られるよりも一層良い構造的な一体性を有する包まれたレンズ型逆行反射性シートを与える。シートが作られる方法及びシート自身の両方が新規であると考えられる。本発明の新規な包まれたレンズ型逆行反射性シートは米国特許第3,190,178号の方法によって作ることができるが、但し結合剤材料を溶液から適用する代わりに、この新規な方法では750以下の熔融指数(ASTM試験法D1238-79)によって明らかのように、靱性をもち、可撓性で耐候性の高分子量熱可塑性重合体(ここでは“H M W熱可塑性結合剤フィルム”又は一層簡単には“結合剤フィルム”と呼ばれる)である予め形成された結合剤フィルムを用いる。典型的にはH M W熱可塑性樹脂は60,000から実質的に1,000,000より大きな重量平均分子量を有する。そのような重合体は、熔融指数が約750の時、幾らか困難の時があるが、押し出し可能である。好ましくは結合剤フィルムの熔融指数は300より小さく、一層好ましくは150より小さい。何故なら熔融指数の低い重合体は容易に押

し出す時が出来、上昇させた温度で軟化に対する一層よい抵抗性をもつからである。

本発明を実施して最も良い結果は、H M W 熱可塑性結合剤樹脂が米国特許第^{4,505,967}~~4,505,967~~号(バイレイ)の第8欄16行～59行及び第6図に教示されているような広い温度範囲にわたって粘度が除々に変化する時に得られている。

本発明の包まれたレンズ型逆行反射性シートは、上で述べた特許のものと同様に、ガラス微小球のようなレンズの実質的な単層が部分的に埋められている結合剤層と、微小球の下にある鏡面状反射性層と、気密に密封されたセルを形成するように網目状結合部線に沿って結合剤層に密封された覆いフィルムで、レンズがそのセルの中に包まれ、空気界面を有するようになっている覆いフィルムからなる。この新規な逆行反射性シートは上で述べた特許のものとは、結合剤層が、逆行反射性シートに改良された構造的一体性、一層大きな韌性及び、亀裂を生ずることなく不規則な表面に一層よく順応する性質を与えることができるH M W 熱

レンズと接触する層は、比較的薄く、一層大きな割合の白色顔料を含み、レンズの周りの流れを促進するように一層大きな溶融指数を有する。そのような二重層結合剤フィルムに対しては、レンズと接触する層のために選択された重合体はレンズに特に良好な接着を与えるべきであり、他方の比較的厚い層に対して選択された重合体は特に良好な韌性と可撓性をもつべきである。

簡単にのべると新規な逆行反射性シートは次の工程により作ることができる。

- (i) レンズの実質的な単層をキャリアウエブへ部分的に埋め、
- (ii) 前記キャリアウエブのレンズを有する表面の上に鏡面状反射性材料を付着させ、
- (iii) 熱と圧力をかけて、H M W 熱可塑性結合剤フィルムを、前記キャリアウエブの表面上にある鏡面状反射性付着物のレンズ間のどの部分とも接触しないようにしながら、レンズ上にある鏡面状反射性付着物の部分に接触させ、

可塑性結合剤フィルムである点で異なっている。

H M W 熱可塑性結合剤フィルムの溶融粘度は米国特許第3,190,178号の実施例の場合のような包まれたレンズ型シートに用いられている溶剤注型結合剤に比較して遥かに高い。これは米国特許第3,190,178号の実施例の場合のように固くて透明な覆いフィルムを用いた時には、得られた包まれたレンズ型シートに差を生じないであろうが、内側に向いた表面が比較的柔らかい覆いフィルムを用いた時、特に加熱した時、差になってくるであろう。その場合微小球は、H M W 熱可塑性結合剤フィルムがシートの密封線でそれらを完全に包む前に、覆いフィルムの内側表面を部分的に突き抜けるかもしれない。そのような場合には、微小球と覆いフィルムとの間に良好な接着が生ずるように覆いフィルムをよく選択しなければならない。

上で述べた理由から結合剤フィルムは白色顔料の如き白色の不透明化剤を含んでいても良い。その白さは二重層(例えば同時押し出しされた)結合剤フィルムによって強めることが出来、その場合

(iv) キャリヤーウエブを剥がし、

(v) 露出したレンズ上に覆いフィルムを置き、そして

(vi) 網目状結合部線に沿って熱と圧力をかけ、結合剤材料を軟化して変形し、覆いフィルムと接触させ、このようにして気密に密封したセルを形成し、その中にレンズが包まれ、且つ空気界面をもつようにする。

レンズはガラス微小球であるのが好ましく、それらガラス微小球の各々の直径は50～200 μ であるのが好ましい。約85 μ の好ましい平均微小球直径では、結合剤フィルムの厚さは少なくとも25 μ 、好ましくは少なくとも50 μ であるのがよく、それにより微小球の下は前述の6工程法で、結合剤層によって完全に覆われた状態になる。この事は又密封された領域中の微小球の周りに流れる充分な結合剤フィルムを与えることになる。150 μ より大きいのは不経済になるかもしれない。

結合剤フィルムは鏡面状反射性付着物のレンズ間の部分とは接触しないので、キャリアウエブ

は前述の6工程の(iv)で剥いだ時、付着物のそれらの部分を取り除き、それによって鏡面状反射性材料及びその望ましくない色を全く含まないレンズ間の結合剤フィルム領域を残す。

結合剤フィルムは溶液から注塑するよりも押し出される方が好ましく、それによって溶剤の費用及び溶剤を除去することから起きる可能性のある汚染を回避することが出来る。更に押し出しは溶剤注塑フィルムを乾燥する時の時間の遅れに比較して一層速い製造速度を可能にする。押し出された結合剤フィルムはキャリアーウェブの微小球を有する表面上の鏡面状反射性付着物の上に直接押し出すか又は予め形成しておき、次に工程(iii)で再加熱してもよい。結合剤フィルムは好ましくは厚さが少なくとも12 μ の二軸配向ポリ(エチレンテレフタレート)フィルムの如き形状の安定なシートによって支えられ、最終の包まれたレンズ型逆行反射性シートからそれを容易に剥がすことが出来るようにするのが良い。約50 μ より大きな厚さでは、工程(vi)で明確に定められたセルの形成

をしないで形成することは困難であろう。そのような圧力を商業的に有用な速度で正確に適用することが出来るかどうかは疑問である。

結合剤フィルムの覆いフィルム内側表面への接着を促進するため、その表面の覆いフィルムは有用な密封温度で結合剤フィルムと高度に相容性で、従ってその結合剤フィルムに対し大きな親和力を有するのが好ましく、同じ種類の重合体からなるのが一層好ましい。そのような材料は、従来法で透明な覆いフィルムに対して用いられていた材料よりも一層大きな韌性、可撓性及び延伸性をもつ傾向がある。一方そのような材料は耐候性が低く、汚れが蓄積し易いかもしれないが、そのような場合には透明覆いフィルムを多層にし、その外側層が良好な耐候性及び汚れの蓄積しにくい性質を与えるようにしてもよい。

最も良い結果はH M W熱可塑性結合剤フィルムは(a)脂肪族ウレタン重合体、又は(b)重量で大きな割合のエチレン及びプロピレンの少なくとも一種類と、小さな割合の他の単量体からなる単量体

を妨げるかもしれない。

工程(iv)と(v)の間に結合剤フィルム中へ露出したレンズをプレスする付加的工程があってもよい。レンズがガラス微小球である場合、それらは、好ましくは熱をかけながら、微小球の直径の約95%位の深さまでプレスしてよい。これによって結合剤フィルム中に微小球が機械的に固定され、そのことは適用する間に延伸を必要とする用途(例えば円錐状物へ適用する場合)或は繰り返し曲げを受ける用途(例えば反射性道路走行線標識)に対しては特に重要である。微小球直径の50%を越える深さは、明るさを少し犠牲にし、限定された角度性を与えるであろうが、特に60%或は75%以上埋めることによって得られる機械的な固定はそのような犠牲よりも重要である。

新規な逆行反射性シートはH M W熱可塑性結合剤フィルムを用いる点を除き、米国特許第4,075,049号の方法により作ることも出来る。H M W熱可塑性結合剤フィルムと覆いフィルムとの間の強い結合を格子網目状に選択的に圧力をかけること

の共重合体から選択された時に、達成されている。これらのH M W熱可塑性結合剤フィルムは逆行反射性シートが円錐状交通標識或は種々の自動車乗り物のサイドウォールの如き不規則な表面に適用できるように充分延伸できるようにするのに必要な伸びを与えるものと予想することができる。良好な延伸性は、新規な逆行反射性シートが凹凸模様が付けられる時、例えば免許証販素材上に取り付けられる時にも必要になる。その素材を亀裂を生ずる危険なく、2.5mmの深さまで雄/雌型で凹凸模様を付けるようにするためには、H M W熱可塑性結合剤フィルムの伸びは少なくとも100%好ましくは少なくとも200%であるべきである。良好な延伸性は自動車乗り物のタイヤの下で繰り返しの曲げに耐えなければならない可撓性の交通標識に新規な逆行反射性シートを使用する場合にも必要になる。

好ましい脂肪族ウレタン重合体は脂肪族多官能性イソシアネートと、多官能性ヒドロキシル含有重合体、例えばK. J. Quinn & Co., I

ne. からの“Q-サン(thane)”P 3429から製造される。他の好ましいH M W熱可塑性結合剤フィルムの中にはエチレン共重合体があり、それらの多くは合理的な値段で市販されており、次のようなものが含まれる。

表 1

製造元	商標名	共単量体	重量 %	溶解指数
ダウ・ケミカル社	“プリマコール (Primacor)” 3460	アクリル酸	9	2
E. I. デュポン社	“エルバックス (Eivax) II” 5720	メタクリル酸	11	100
E. I. デュポン社	“エルバックス” 230	酢酸ビニル	28	110

これらの重合体の各々は -40°C 位の低い温度で優れた可撓性をもち、鏡面状反射性金属被覆がある場合も又無い場合でもガラス微小球に対し良好

内側層は脂肪族ウレタン重合体であるのも好ましい。それは極めて高い靱性をもち、衝撃及び摩擦に対し、極めて高い抵抗性をもつが、好ましくはメチルメタクリレート及び他のアクリレート又はメタクリレートを含む単量体で、メチルメタクリレートがそれら単量体の少なくとも20重量%であるが90%以下を占める単量体のアクリル共重合体からなる非常に薄いフィルムで覆われている。

二種類以上の重合体からH M W熱可塑性結合剤フィルムを形成するのが望ましい。何故なら重合体の混合物は単独の重合体の場合よりも一層大きな靱性及び可撓性を屢々与えるからである。それら重合体の一つは覆いフィルムに対し、又できればレンズに対しても接着を一層よくするように選択されてもよい。

図面は全て概略図であるが、第1図に示したシート(10)はキャリヤーウエブ(12)を有し、そのキャリヤーウエブは紙キャリヤー(14)とポリエチレンフィルム(16)との複合体である。多数のガラス微小球(18)が、それぞれポリエチレン中にきち

な接着性を有する。有用な他の熱可塑性結合剤フィルムにはポリエステル、特にグリコールと二種類以上の酸とのコポリエステルが含まれる。

本発明の好ましい包まれたレンズ型逆行反射性シートは、H M W熱可塑性結合剤フィルムとしてエチレン共重合体を用い、やはりエチレン共重合体である覆いフィルムを用いる。そのような覆いフィルムは靱性をもち、衝撃、摩擦、溶剤、水分及び天候に対し、良好な抵抗性をもっている。それは比較的安いものでもある。特に好ましい覆いフィルムは多層で、その外側層はアイオノマーエチレン共重合体であり、内側層は非アイオノマーエチレン共重合体である。アイオノマー外側層は使用中に遭遇するかもしれない上昇した温度で軟化に対し改良された抵抗性を与え、ほこりが蓄積しにくい改良された性質も与えている。まだ確定はされていないが、アイオノマー共重合体は一層良い耐候性を与えるようである。

H M W熱可塑性結合剤フィルムは脂肪族ウレタン重合体である場合、覆いフィルムの少なくとも

んとはめることが出来るのに十分な熱を加えながら、ポリエチレンフィルム中にそれら直径の約25%まで埋められている。アルミニウムの薄いフィルム層(20)が微小球(18)及びそれら微小球の間のポリエチレンフィルムの表面の上に蒸着されている。蒸着している間、アルミニウム蒸気はキャリヤーウエブ(12)の微小球を有する表面に実質的に直角に当たり、それにより微小球の直ぐ下に横たわるポリエチレン表面の領域が実質的にアルミニウムをもたない状態にしてある。

第2図でシート(10)は熱い鍮(22)と柔らかい圧力ロール(24)との間に、二軸配向されたポリ(エチレンテレフタレート)フィルム(PEP)である支持体(30)とH M W熱可塑性結合剤フィルム(28)との積層体(26)(第3図)と一緒に通されているように示されている。露出したローラー(22)と圧力ロール(24)との間の圧力及び熱は微小球(18)を第3図に示すように結合剤フィルム(28)中へ部分的に埋めるが、それはアルミニウム層(20)の微小球間部分と結合剤フィルム(28)との間に接触が起き

る程ではない。キャリアーウェブ(12)は冷却用ロール(31)と接触した後剥がされ、第4図に示すようなシート(32)を残し、それが巻かれてロール(33)を与える。

ロールを巻き戻し、次に耐候性をもち、ほこりの着きにくい透明な覆いフィルム(34)(第5図)をシート(32)の露出した微小球の上に置き、米国特許第3,190,178号に教示されているように網目状の線に沿って熱と圧力をかけ、それによって結合剤フィルム(28)を軟化し且つ変形し、覆いフィルムと接触させる。これにより多数の気密に密封されたセル(36)で、その中に微小球(18)が包まれ、且つ空気界面を有するセルが形成される。次にPET支持体(30)を剥がして取り、その場所に接着剤層(38)を適用してもよい。接着剤は感圧性接着剤であるのが好ましく低接着性裏打ちによって保護されており、その裏打ちを剥がすと前記接着剤層が露出され、その接着剤層により得られた包まれたレンズ型逆行反射性シートが標識版のような基材へ接着される。

械の上あごの所に置き、アルミ板を下あごに取り付けられたジグによって適所に保持した。そのジグにより覆いフィルムを結合剤層から90°の角度で引き離した。これにより覆いフィルムを、微小球を有する結合剤フィルムから剥離するのに必要な力を測定した。

抗張力及び伸び

A S T M 試験法 D 882-80aによるウェブをひいた方向での試験。

逆行反射性測定

逆行反射光強度を米国防衛出版物 T 987,003に記載されているように逆行光度計を用いて0.2度の放散角(divergence angle)及び-4°及び+40°の投入角(entrance angle)で測定した。半輝度角(HBA)は逆行反射性試料がその最初の-4°逆行反射光強度の1/2に達する投入角である。

延伸・曲げ

この試験は包まれたレンズ型逆行反射性シートが延伸及び曲げの両方を受けた時、0.2度の放散

第4図及び第5図に例示したようにガラス微小球(18)の各々は通常その直径の約10~30%しか結合剤フィルム中へ埋められていない。しかし第4図に示したシート(32)の露出した微小球に熱及び圧力をかけることにより、各微小球をその直径の約95%位の大きさの深さまで結合剤フィルム(28)中へ埋め、それにより製品の包まれたレンズ型逆行反射性シートが延伸され且つ(又は)繰り返し曲げられた時、各微小球が取れないように結合剤フィルム中にそれらをしっかりと固定するようにしてもよい。

試験

包まれたレンズ型逆行反射性シートを評価するため次の試験を用いた。

封着力

包まれたレンズ型シートの2.54cm帯をその接着剤層により固いアルミ板へ付着させた。次に鋭いカミソリ刃を用いて、その覆いフィルムの一つの端を結合剤フィルムから離した。インストロン抗張力試験機を用いて、剥がした覆いフィルムを機

角及び-4°の投入角での反射光強度の持続性を測定するものである。通常の室温ではシートの試料(接着剤層があっても無くても101.8×76.2mm)を長手方向に25%又は50%延伸し、この延伸した状態に保ち、次に微小球結合剤層を90°曲げ器具の方へ向けて90mm/分の速度でその90°曲げ器具上に鋭く通す。

C A P Y

C A P Yは全シート白さの比色測定である。この値はハンター(Hunter)分光光度計を用いて測定される。

光学的透過率

A S T M D 1748-70.

次の実施例では全ての部は重量による。

実施例 1

約65μの平均直径と1.91の屈折率を有するガラスビーズ即ち微小球を約105℃に加熱しておいたポリエチレン・紙キャリアーウェブ上に流した。次にポリエチレンにビーズの単層を付着させ、過剰のビーズをウェブから落とした。次にガラスビ

ーズで被覆されたポリエチレン紙を約140℃の炉中で加熱し、ポリエチレンを軟化させ、ガラスビーズを重力及び毛細管力によりそれらの直径の約30%までポリエチレン中に沈めた。

真空室中で、ガラスビーズの単層上にアルミニウムを約100nmの厚さまで蒸着した。

20μPET支持体フィルムの上に、11.9部のポリエチレン/酢酸ビニル(EVA)共重合体、18.0部のルチル型二酸化チタン白色顔料及び1.1部の耐候性安定化剤からなる濃縮物31.0部と、ポリエチレン/メタクリル酸(EMAA)共重合体69.0部からなるベレットの混合物から形成したHMW熱可塑性結合剤フィルムを押し出した。その安定化剤は1部の立体障害アミン光安定化剤と0.1部の酸化防止剤からなっていた。EMMA共重合体は100の溶融流動指数をもち、89部のポリエチレンと11部のメタクリル酸の共重合体(E. I. デュボン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーの“エルボックス II”5720)であると考えられている。EVA共重合体は110の溶融流動指数をもち、72部

移行した結合剤フィルムを調べて見るとビーズの99%が結合剤フィルムへ移行し、ビーズ間のアルミニウム蒸着被覆のほぼ100%がキャリアウエブに残っていた。

98.85部のアイオノマーエチレン共重合体、0.75部の紫外線吸収剤、0.3部の立体障害アミン光安定化剤及び0.1部の酸化防止剤からなる透明な覆いフィルムを、同じ4.5cm押し出し機を用いて別のPET支持体フィルムに押し出した。アイオノマーエチレン共重合体は0.7の溶融流動指数をもち、エチレンメタクリル酸共重合体の亜鉛塩を基にした鎖イオン結合を有する熱可塑性重合体(E. I. デュボン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーからの“サーリン”1708)であると考えられている。ホッパー端から型までの押し出し機の温度分布は、243℃、254℃、227℃及び210℃に設定され、一方型は241℃に設定された。押し出し機スクリー速度及びフィルム取り出し速度は約100μの厚さ及び約89%の光透過率を有する透明な覆いフィルムを与えるように調節された。

のポリエチレンと28部の酢酸ビニルの共重合体(“エルボックス”230)と考えられている。押し出し機は4.4cmの直径と30:1の長さ/直径比をもっていた。押し出し機温度の分布(ホッパー端から型まで)は77°、204°、149°、121℃に設定された。重合体移動管はフィルム型が143℃に設定されている間132℃に設定された。押し出し機スクリー速度は26rpmに調節され、フィルム取り出し速度は12.2m/分に調節され、約50μの厚さの結合剤フィルムを与えた。

第2図に示したような装置を用いてポリエチレン-紙キャリアウエブのビーズ単層を、PET支持体フィルムが有する結合剤フィルムと接触させた。その時の熱い罐は104℃で、適用した圧力は6m/分の線速度で31.6kg/cm幅であった。これによりガラスビーズをそれらの直径の約20%の深さまで結合剤フィルム中へプレスした。キャリアウエブを剥がした後、残った積層体を第2図に示したように巻き取った。

顕微鏡で剥いだキャリアウエブ及びビーズが

この透明な覆いフィルムは次の条件で上で引用したマッケンジーの特許に教示されているように、網目状結合部線に沿って結合剤フィルムのビーズを有する表面へ密封された：

凹凸模様付け用罐の表面温度：174℃

凹凸模様付け速度：3m/分、

ニップロール圧力：21.2kg/cm幅。

これによりガラスビーズを約3mmの幅で約0.5mmの密封幅の六角形のセルに包んだ。両方のPET支持体フィルムを剥いだ後、保護裏打ちに付けられた感圧性接着剤層を結合剤フィルムの露出した表面へ積層し、これにより第5図に例示したような包まれたレンズ型逆行反射性シートを与えた。

実施例2

包まれたレンズ型逆行反射性シートを実施例1で示したように作った。但し実施例1の単層覆いフィルムの代わりに二重層覆いフィルムを以下に述べるようにして作った。

層(A)は91%のポリエチレンと3.0の溶融指数を有するアクリル酸(EAA)(ダウ・ケミカル社

からの“プリマコール”1420)9%との共重合体96.45部、紫外線吸収剤2.0部、立体障害アミン光安定化剤1.5部及び酸化防止剤0.05部を含んでいた。

層(B)は96.45部のアイオノマーエチレン共重合体(“サーリン”1706)及び層(A)で用いたのと同じ量の同じ三つの添加物を含んでいた。層(A)に対しては、6.4cm押し出し機(L:D=30:1)を用い、層(B)に対しては3.2cm押し出し機(L:D=30:1)を用いた。6.4cm押し出し機の温度分布は210℃、290℃、297℃、283℃及び284℃であったのに対し、3.2cm押し出し機のための温度分布は229℃、253℃、239℃及び219℃であった。二つの層を前面温度280℃、後端板温度305℃で86cm多岐管型を通して同時に押し出した。押し出し機スクリュウ速度及びフィルム取り出し速度は100μの厚さ及びA:Bの厚さ比=3:1を有する二重層透明覆いフィルムを生ずるように調節した。二重層覆いフィルムの光学的透過率は約88%であった。

二重層覆いフィルムの層(A)は次の条件でビ-

熱い鋳: 102℃

ニップロール圧力: 31.6kg/cm幅

線速度: 6m/分。

実施例1で用いたのと同様な透明覆いフィルムを実施例1の場合と同様なやり方で結合剤フィルムのビーズを有する表面に密封した。但し次の条件を用いた:

凹凸模様付け用鋳の表面温度: 216℃

凹凸模様付け速度: 4.5m/分

ニップロール圧力: 23.8kg/cm幅。

実施例4、5及び6

実施例1の場合と同様に包まれたレンズ型逆行反射性シートを作った。但し下に示した条件を用いた。

HMW結合剤フィルムは1,1-メチレンビス(4-イソシアナトシクロヘキサン)、アジピン酸、イソフタル酸及び1,4-ブタンジオールの反応生成物であると考えられている熱可塑性脂肪族ウレタン重合体(K. J. Quinn & Co. Inc. によって作られた“Q-サン”P3429)82部及びルチル

ズを有する結合剤フィルムへ密封した:

凹凸模様付け用鋳の表面温度: 174℃

凹凸模様付け速度: 5m/分。

ニップロール圧力: 21.1kg/cm幅。

実施例3

包まれたレンズ型逆行反射性シートを実施例1の場合のようにして作った。但し次の条件を用いた。

HMW熱可塑性結合剤フィルムは91%のエチレンと9%の溶融指数10.0を有するアクリル酸(EAA)(“プリマコール”3440)からなる共重合体70部、実施例1で用いたEVA共重合体12部及びルチル型二酸化チタン白色顔料18部の混合物からなっていた。押し出し機の温度分布は、171°、182°、180°及び160℃に設定し、型は199℃に設定した。押し出し機スクリュウ速度及びフィルム取り出し速度は約75μの結合剤フィルム厚さを与えるように調節した。ビーズを移行させた結合剤フィルムを生じさせるための条件は次の通りであった:

型二酸化チタン18部からなっていた。結合剤フィルムは12.5μの低密度ポリエチレン(LDPE)及び12.5μの(PET)からなる二重支持体フィルム上に押し出した。押し出す前に、含まれている過剰の水分を除去するため脱水分型乾燥機中で材料を18時間86℃で乾燥した。結合剤フィルムの押し出し条件は171℃、193℃、210℃及び216℃であった。押し出し型後端板は204℃に設定し、型の本体は193℃に設定した。押し出し機スクリュウ速度及び取り出し速度は約50μの厚さの結合剤フィルムを与えるように調節した。

ビーズが移行された結合剤フィルムを生じさせるための条件は次の通りであった:

熱い鋳: 110℃

ニップロール圧力: 25.2kg/cm幅:

線速度: 32m/分。

ビーズの結合剤フィルムに対する結合を一層良くするため、このビーズを有する結合剤フィルムの二つの部分のビーズを有する表面へ熱と圧力をかけ、それによってビーズが使用中に取れる危険

を少なくした。これら二つの部分を実施例5及び実施例6の包まれたレンズ型逆行反射性シートを作るのにそれぞれ用い、修正しない部分を実施例4のシートをつくるのに用いた。ビーズの埋め込み条件は次の通りであつた：

結合剤フィルム	実施例4	実施例5	実施例6
適用温度	--	152℃	152℃
適用圧力 (kg/cm幅)	--	25.2	25.2
線速度	--	4.8m/分	1.0/分
結合剤中のビー ズの大略の深さ	20%	50%	85%

透明覆いフィルムを4.4cm押し出し機を用いて押し出し、熱可塑性脂肪族ウレタン重合体をH M W結合剤フィルムを作るのに用いた。押し出し条件は171℃、182℃、188℃及び193℃であつた。型後端板は199℃に設定し、型の本体は193℃に設定した。スクリー速度及びフィルム取り出し速度は

約100μの厚さを与えるように調節した。得られた覆いフィルムの光学的透過率は平均86%であつた。

透明な覆いフィルムの片を次の条件で結合剤フィルムへ密封した。

	実施例4	実施例5	実施例6
凹凸模様付け用 鋳の表面温度	168℃	168℃	168℃
線速度(m/分)	4.8	4.6	4.1
ニップロール 圧力(kg/cm幅)	19.5	19.5	19.5

実施例1～6の包まれたレンズ型逆行反射性シートの性質は次の通りであつた：

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
密封幅(mm)	0.56	0.46	0.48	0.25	0.25	0.3
密封強度(g/cm)幅	1150	1150	550	1250	1600	2150
破断時抗張力(MPa)	15.5	10.0	12.6	28.2	31.6	29.9
伸び(%)	300	390	380	430	450	440
-4°での逆行反射性 (キャンデラ/ルーメン)	270	260	260	300	290	310
+40°での逆行反射性 (キャンデラ/ルーメン)	--	--	--	390	395	190
H B A	--	--	--	56°	54°	42°
25%での伸び・曲げ(%)	--	--	--	47	97	98
50%での伸び・曲げ(%)	--	--	--	31	74	97
C A P Y	--	--	--	21.6	24.7	28.2

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の好ましい方法の最初の段階でシートを通る断面図である。

第2図は本発明の好ましい方法の続く工程を例示する図である。

第3図は第2図の3-3の線に沿った断面図である。

第4図は本発明の好ましい方法の後の段階でシートを通る断面図である。

第5図は本発明の包まれたレンズ型逆行反射性シートを通る断面図である。

- | | |
|-------------|--------------|
| 10--シート | 12--キャリヤーウェブ |
| 18--微小球 | 20--アルミニウム層 |
| 28--結合剤フィルム | 34--覆いフィルム |
| 36--セル | |

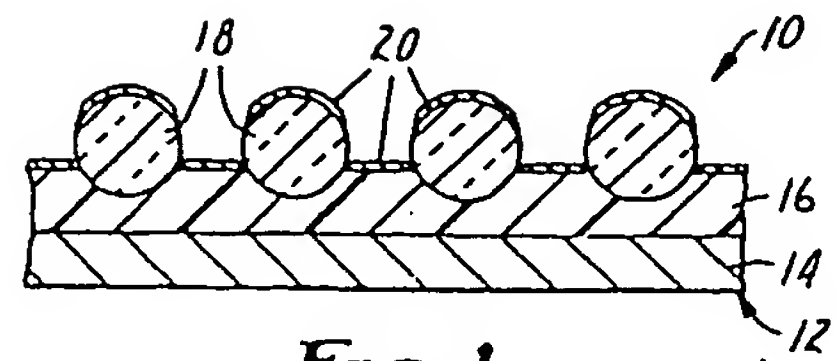


FIG. 1

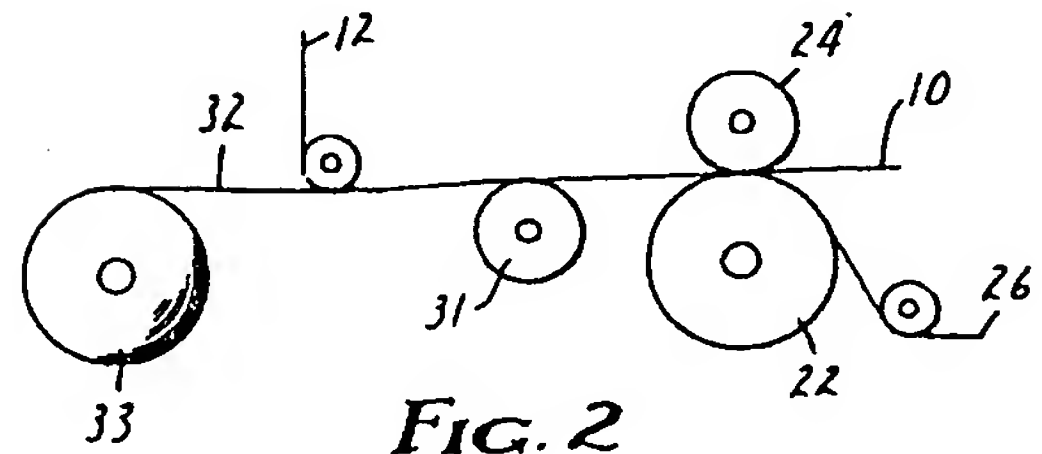


FIG. 2

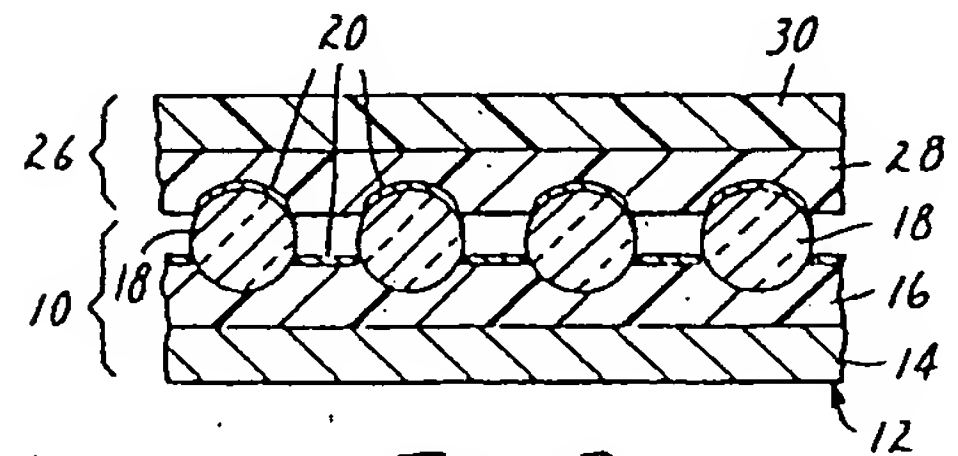


FIG. 3

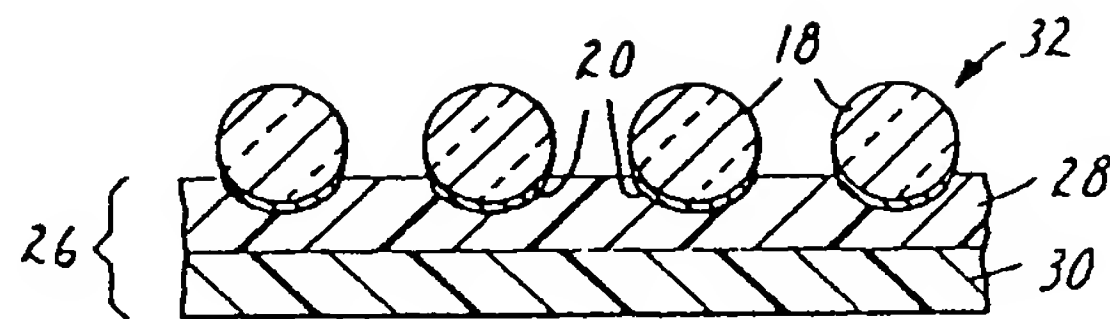


FIG. 4

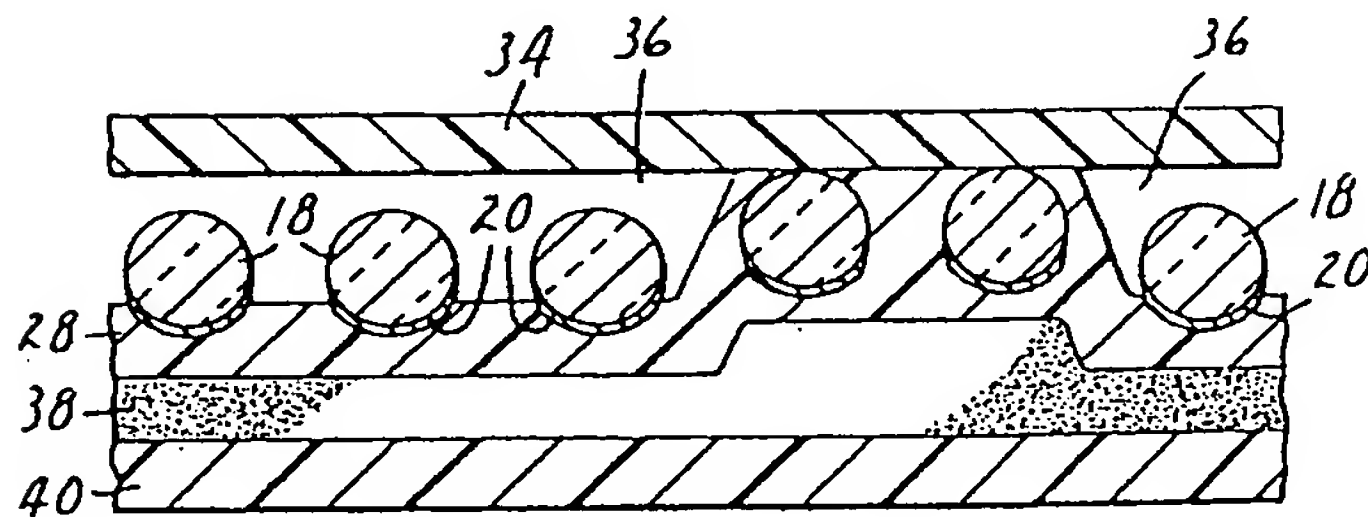


FIG. 5

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

E 01 F 9/04

7017-2D

⑫発明者	ハワード レイモンド トリバー	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム セン ター (番地なし)
⑫発明者	アーサー ドナルド ディックソン	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム セン ター (番地なし)